

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283011
 (43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C01B 31/04
 B01J 20/20
 B01J 21/18

(21)Application number : 08-072599

(71)Applicant : CARBONE LORRAINE

(22)Date of filing : 27.03.1996

(72)Inventor : BOU PIERRE
 PRADES PHILIPPE
 MOREAU MICHEL

(30)Priority

Priority number : 95 9503979 Priority date : 28.03.1995 Priority country : FR
 95 9509966 16.08.1995 FR

(54) MANUFACTURING PROCESS FOR ACTIVE COMPOSITE BASED ON EXPANDED GRAPHITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase production efficiency of an active composite having a given final density and thickness by making a preliminary densified preform of expanded graphite powder and impregnating the preform in a solution comprising an active agent, solvent and a wetting agent, and then drying and complementally densifying the preform.

SOLUTION: Natural graphite based expanded graphite powder is compressed by adding into a mold and preliminarily densified to form a preform having an intermediate density of 0.01 to 0.11 and an intermediate thickness of 30 to 1,000 mm. Then, the preform is dipped and impregnated in a impregnation solution comprising an active ingredient selected from MnCl₂, NiCl₂, BaCl₂, SrCl₂, MgBr₂, CaCO₃ or the like, a wetting agent selected from polyalcohols, polyfluorides, polysiloxanes, and a polar solvent such as water, acetone or the like. The impregnated preform is complementally densified by heating and drying at about 220° C for about 30 min. in a furnace to produce an expanded graphite based active composite having the final density of 0.07 to 0.6 and the final thickness of 20 to 100 mm. The active composite is wound up on a lamination layer or a mandrel to form a composition block.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283011

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/04	101		C 01 B 31/04	101 A
B 01 J 20/20			B 01 J 20/20	A
21/18			21/18	Z

審査請求 未請求 請求項の数31 O.L (全8頁)

(21)出願番号	特願平8-72599	(71)出願人	596049773 ル・カルボンヌ・ロレーヌ フランス国、92400・クールブボワ、ラ・ デファンス・5、プラス・デ・ボージュ・ 2-3、イムーブル・ラフアイエット(番 地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)3月27日	(72)発明者	ピエール・ブ フランス国、95230・スワシイースーモン モランシイ、リュ・マラン・16
(31)優先権主張番号	95 03979	(72)発明者	フィリップ・ブラド フランス国、66000・ペルビニヤン、リ ュ・デュ・ジヤルダン・ダンファン・31
(32)優先日	1995年3月28日	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(33)優先権主張国	フランス (FR)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	95 09966		
(32)優先日	1995年8月16日		
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

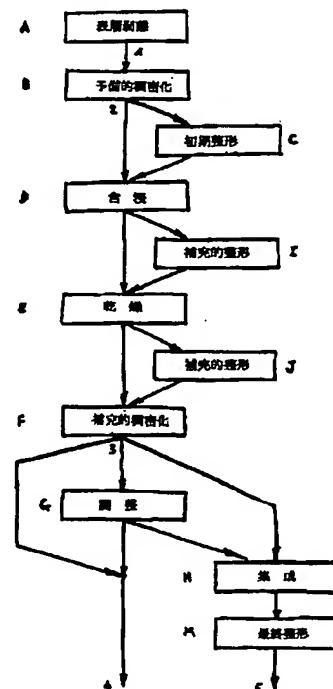
(54)【発明の名称】膨張黒鉛を主成分とする活性複合材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】特にケミカルヒートポンプまたはガス処理装置用の膨張黒鉛を主成分とする活性複合材料の製造方法が提供される。

【構成】方法は、膨張黒鉛粉末の製造段階と、この粉末の予備的稠密化段階と、好ましくは大気圧下で反応性塩と湿潤剤との溶液を用いる含浸段階と、乾燥段階と、補完的稠密化段階とから成る。

【効果】本発明方法によれば、従来技術に比べて顕著に改良された性能を有する活性複合材料を高速で連続的に製造し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一膨張黒鉛粉末の製造段階と、
-所定の中間密度及び中間厚みを有するプレフォームを得るための膨張黒鉛粉末の予備的稠密化段階と、
-活性剤と溶媒と湿潤剤とから成る含浸溶液を用いる含浸段階と、
-プレフォームの乾燥段階と、
-所定の最終密度及び最終厚みを有するベース複合材料を形成するためのプレフォームの補完的稠密化段階と、
から成ることを特徴とする膨張黒鉛を主成分とする活性複合材料の製造方法。

【請求項 2】 膨張黒鉛が天然黒鉛から得られることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 膨張黒鉛粉末を連続的に製造することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 予備的稠密化手段が、モールド内での圧縮、ロール練り及び圧延から選択されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 中間密度が 0.01 ~ 0.1 であり、中間厚みは、予備的稠密化がロール練りもしくは圧延によるときは 1 ~ 30 mm であり、予備的稠密化が圧縮によるときは 30 ~ 1,000 mm であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 中間密度が 0.02 ~ 0.07 であり、中間厚みは、予備的稠密化がロール練りもしくは圧延によるときは 1 ~ 30 mm であり、予備的稠密化が圧縮によるときは 30 ~ 1,000 mm であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 容器に収容された前記溶液に浸漬させることによって含浸を行うことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】 前記溶液の吹付け、噴霧、吸引または移行によって含浸を行うことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 含浸を大気圧下で行うことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 前記溶媒は、得られた活性複合材料が所望の活性剤濃度となるような溶解度比を与える活性剤の極性溶媒から選択されることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 湿潤剤が、溶媒の溶解度比を維持し且つ方法の所定の温度及び圧力下で方法の所定の含浸手順を用いてプレフォームを深部まで均一に含浸させ得る公知の黒鉛湿潤剤から選択されることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】 湿潤剤が、ポリアルコール類、ポリフルオリド類及びポリシロキサン類から選択されることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】 乾燥手段が、静止型または移動型の窯

または炉から選択されることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】 補完的稠密化手段が、モールド内での圧縮、ロール練り及び圧延から選択されることを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】 黒鉛の最終密度が 0.07 ~ 0.6 であり、最終厚みは、稠密化が圧延もしくはロール練りによるときは 0.5 ~ 20 mm であり、稠密化が圧縮によるときは 20 ~ 100 mm であることを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】 補完的稠密化段階が、公知の任意の手段による拡散チャネル系の形成から成ることを特徴とする請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】 予備的稠密化段階から得られたプレフォームを、

-公知の任意の手段による予備的裁断段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び/または、

20 -公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による種々の長さ及び種々の形状の交差または非交差のスリット及び/または凹部及び/または溝の形成段階と、から成る補完的な初期整形段階で処理することを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】 含浸段階及び/または乾燥段階から得られた含浸プレフォームを、

30 -公知の任意の手段による予備的裁断段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による種々の長さ及び種々の形状の交差または非交差のスリット及び/または凹部及び/または溝の形成段階と、から成る補完的な整形段階で処理することを特徴とする請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

40 【請求項 19】 含浸、乾燥、稠密化、及び任意の整形の各々を複数段階で行うことを特徴とする請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】 半製品を得るために、補完的稠密化段階から得られたベース複合材料を、

-公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び/または、

-公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び/または、

-所望の寸法及び/または特定の形態の半製品を得るための公知の任意の手段による予備的裁断段階と、及び/

または、

一炭素質材料、ガラス、または、固体-気体反応装置の使用温度及び気体に耐性の他の任意の材料、から成る布、マットまたは紙などの極めて多孔性の材料層のコーティング段階と、及び／または、
一公知の任意の手段による種々の長さ及び種々の形状の交差または非交差のスリット及び／または凹部及び／または溝の形成段階、とから成る補完的調製段階で処理することを特徴とする請求項1から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】最終製品を得るために、稠密化段階または補完的調製段階から得られた半製品を、半製品及び任意に極めて多孔性の材料要素の積層から成る補完的集成段階で処理することを特徴とする請求項1から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】ワッシャを用いたねじ止めもしくは2つのフランジ間でのねじ止め、または、炭素繊維束、ガラス繊維束もしくは固体-気体反応装置の使用温度及び気体に耐性の材料を用いた緊縛もしくは縫合によって積層体の団結を強化することを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項23】稠密化段階または補完的調製段階から得られた半製品を、マンドレルに巻付け任意に捲縮させる集成段階で処理することを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項24】集成段階から得られた製品を、
一公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び／または、
一所望の寸法及び／または特定の形状の活性複合材料を得るような公知の任意の手段による裁断段階と、から成る補完的な最終整形段階で処理することを特徴とする請求項1から23に記載の方法。

【請求項25】製品または半製品の拡散孔の最終口径が0.1～5mmであり、前記拡散孔の数が1～100個／cm²であることを特徴とする請求項1から24のいずれか一項に記載の方法。

【請求項26】膨張黒鉛粉末の製造、予備的稠密化、含浸、乾燥、補完的稠密化、及び任意の整形及び／または調製及び／または集成段階が連続方法を形成することを特徴とする請求項1から25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】予備的稠密化及び補完的稠密化を圧延によって行うことを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】膨張黒鉛粉末の製造及び予備的稠密化が連続処理であり、含浸、乾燥、補完的稠密化、及び任意の整形及び／または調製段階がライン処理であることを特徴とする請求項1から25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】予備的稠密化を圧延によって行うこと

を特徴とする請求項28に記載の方法。

【請求項30】裁断屑を粉碎し予備的稠密化段階の上流に再循環させることを特徴とする請求項17から29のいずれか一項に記載の方法。

【請求項31】膨張黒鉛粉末の製造段階が連続処理であり、予備的稠密化及び補完的稠密化が圧縮処理であり、含浸、乾燥、及び任意の整形及び／または調製段階がライン処理であることを特徴とする請求項1から25のいずれか一項に記載の方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、膨張黒鉛を主成分とする支持材料と気体に対する活性剤とから成る活性複合材料の製造方法に関する。

【0002】これらの複合材料は特に、ケミカルヒートポンプ及びガス処理装置のような、固体と気体との間の反応を利用する装置において反応媒体として使用される。これらの装置を本文中では以後「固体-気体反応装置」と呼ぶ。

20 【0003】使用される固体-気体反応は、合成のような化学反応でもよく、または吸着のような物理反応でもよい。

【0004】

【従来の技術】固体-気体反応装置の基本原理はよく知られている。

【0005】例えば、特に欧州特許第129,473, B1号、フランス特許第2,548,340, B1号及び欧州特許第206,875, B1号によって公知のケミカルヒートポンプの分野では、活性剤と反応性ガスとの間の可逆的な（逆転可能な）熱化学反応が利用されている。反応は一般に、合成の方向で発熱反応であり、分解の方向で吸熱反応である。

30 【0006】活性剤は一般に、MnCl₂、NiCl₂、BaCl₂、SrCl₂、MgBr₂、SrBr₂、CaCO₃などの塩化物、臭化物、炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩から選択された反応性の塩である。反応性ガスは、反応性の塩と可逆的に反応し得る気体であり、通常は水、アンモニア(NH₃)、CO₂、SO₂、SO₃などから選択される。

40 【0007】ガス処理装置でも同じ活性剤が使用される。また、水、メタノール及びそれらの誘導体と反応する酸化リン及びシリカゲルも使用する。

【0008】膨張黒鉛は多孔性で熱の良導体であり、工業利用に十分な反応速度及び熱交換係数が得られるであろう。現状では、一方では活性剤の熱伝導率が一般に極めて低く(<1W/m.K)、他方では緻密な活性剤層にガスが拡散し難いという欠点がある。

【0009】膨張黒鉛の製造方法は、特に米国特許第3,404,061号によって公知である。黒鉛の表層剥離と呼ばれるこれらの方法は、黒鉛錯体を加熱によって

急激に膨張させる段階を含み、虫跡模様 (vermicules) に膨張した黒鉛粉末を製造する。

【0010】活性複合材料は、活性剤と膨張黒鉛粉末との簡単な混合物から成り得る。しかしながら、必要な機械的特性及び熱的特性を得るため、特に、運搬を容易にするために、多くの場合には活性剤と膨張黒鉛粉末との混合物をブロックの形態に凝結させる。次に、固体-気体反応装置に1個または複数のブロックを充填し、装置の壁と十分に熱接触する実質的に緻密な反応媒体を形成する。

【0011】活性複合材料の公知の製造方法としては、活性剤と膨張黒鉛とを所望の組成で含む密度0.001～0.02の混合物を調製し、次いでモールド内で圧縮して所望密度及び十分な集結性を有するブロックを形成する方法がある。該方法の変法では、活性剤と黒鉛錯体との混合後に黒鉛を膨張させる。しかしながらこの方法は、特に効率の面で工業利用が難しい。

【0012】欧州特許第477,343, B1号は、混合物の運搬が容易で均質化に有利な公知の工業的方法を記載している。この方法によれば、まず表層剥離によって膨張黒鉛粉末を形成し、次いで円筒状マトリックス内で圧縮することによって稠密化し、0.02～1.5の範囲の所望の密度を有するブロックを直接形成する。最後に、液体中の活性剤の溶液を圧力下でブロックに含浸させ、溶媒を蒸発させてブロックを乾燥する。

【0013】しかしながらこの方法はいくつかの重大な欠点を有している。一方では溶媒の蒸発段階に極めて長時間をする。この時間は数時間、ときには48時間にも及び、それだけ製造時間が延長するばかりでなく、追加の処理が必要になる。他方では、圧力下で含浸するために専用装置が必要であり、これもまた追加の処理を要することになる。結局、この方法を連続製造方法とすることは極めて難しい。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高速処理が可能であり、容易に連続方法として使用でき、従って生産効率を向上させ、いかなる形状の固体-気体反応装置にも適応し得る製品または半製品を製造し得る膨張黒鉛を主成分とする活性複合材料の製造方法を目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明による膨張黒鉛を主成分とする活性複合材料の製造方法は、
 -膨張黒鉛粉末の製造段階と、
 -所定の中間密度及び中間厚みを有するプレフォームを得るために膨張黒鉛粉末の予備的稠密化段階と、
 -活性剤と溶媒と湿潤剤とから成る含浸溶液を用いる含浸段階と、
 -プレフォームの乾燥段階と、
 -所定の最終密度及び最終厚みを有するベース複合材料を形成するためのプレフォームの補完的稠密化段階とか

ら成ることを特徴とする。

【0016】膨張黒鉛粉末の製造段階は、好ましくは連続的及び/または天然黒鉛を出発材料とする公知の任意の方法で実施される。

【0017】膨張黒鉛粉末の予備的稠密化は公知の任意の手段、好ましくはモールド内での圧縮、ロール練りまたは圧延によって実施される。圧延は、水平、垂直または傾斜した圧延ミルにおいて実施され得る。ロール練りは多くの場合、固定プレートと該プレートに対して移動する1つまたは複数のローラとを用いて実施され得る。

【0018】中間密度は0.01～0.1、好ましくは0.02～0.07である。好ましい中間厚みは、予備的稠密化がロール練りもしくは圧延によるときは1～30mmであり、予備的稠密化が圧縮によるときは30～1,000mmである。中間密度及び中間厚みは、方法の以後の段階、特に整形処理を良好に進行させるべく十分な機械的強度と適格な剛性とを有するプレフォームを得るために決定される。他方で、中間厚みはプレフォームの十分な含浸を確保するように限定される。

【0019】含浸は、公知の任意の手段、好ましくは容器に収容した含浸溶液にプレフォームを浸漬させるか、溶液をプレフォームに噴霧もしくは吹付けるか、または、溶液をプレフォーム内部に吸引または移行させることによって実施される。含浸は好ましくは大気圧で行うが、任意に低度の真空を生じさせたオートクレーブ内で行ってもよく、また好ましくはエネルギーコストを削減するために100℃よりも低温で行う。溶媒は、ベース複合材料が所望の活性剤濃度を得るために十分な溶解度比を与える公知の活性剤溶媒から選択される。好ましい溶媒は、水、アセトン、アンモニア、エーテル、グリセリン、アルコールなどの極性溶媒である。また、溶媒が汚染物質を発生しないのが好ましい。湿潤剤は、活性剤に対する溶媒の溶解度を維持し且つプレフォームの深部まで均一に浸透し得る公知の黒鉛湿潤剤から選択されるのが好ましく、例えば、Triton X(R)、Teeptool(R)またはエチレングリコールなどのポリアルコール類、Fluorad 95(R)などのポリフルオリド類、及び、ポリシロキサン類から選択される。所与の活性剤について、溶媒及び湿潤剤の種類及び夫々の割合は、方法の所定の圧力、温度及び含浸方式を用いた1回の処理で活性複合材料が所望の活性剤濃度を得るように選択される。

【0020】活性剤の選択は固体-気体反応装置に依存する。例えば、ケミカルヒートポンプ用活性複合材料の場合、活性剤は一般に塩化物、臭化物、炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩から選択された反応性塩である。ガス処理装置用活性複合材料の場合、活性剤は一般にシリカゲル、酸化リン、並びに、塩化物、臭化物、炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩などの反応性塩から選択される。

【0021】乾燥は、溶媒と湿潤剤とを完全に蒸発させ

7
得る任意の公知の手段、好ましくは、抵抗加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱もしくは赤外線加熱を用いる静止型または移動型の窯、または、紫外線、赤外線、高周波もしくはマイクロ波を熱源とする静止型または移動型の炉を用いて行う。

【0022】含浸し乾燥したプレフォームの補完的稠密化は、公知の任意の手段、好ましくはモールド内での圧縮、ロール練りまたは圧延によって得られる。圧延は、水平、垂直または傾斜した1つ以上の圧延ミルで行うとよい。黒鉛の最終密度は好ましくは0.07～0.6である。最終厚みは好ましくは、稠密化が圧延もしくはロール練りによるときは0.5～20mmであり、稠密化が圧縮によるときは20～100mmである。最終密度及び最終厚みは、活性剤が所望の平均濃度に到達し且つ十分なガス拡散及び効率が達成されるように選択する。

【0023】反応性ガスを有利に拡散させるため、即ち、活性複合材料の外部と内部との間のガス拡散速度を促進するために、稠密化段階中に食刻または成形のような公知の任意の手段によって拡散チャネル系を適宜形成し得る。

【0024】本発明の別の変形例によれば、予備的稠密化段階から得られたプレフォームを、
-水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による予備的裁断段階と、及び／または、
-機械的穿孔、水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び／または、
-公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び／または、
-公知の任意の手段、特に機械的切削による交差または非交差のスリット及び／または凹部及び／または溝の形成段階、とから成る補完的な初期整形段階で処理する。

【0025】本発明の別の変形例によれば、含浸段階及び／または乾燥段階から得られた複合材料を、
-水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による予備的裁断段階と、及び／または、
-機械的穿孔、水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び／または、
-公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び／または、

-公知の任意の手段、特に機械的切削による交差または非交差のスリット及び／または凹部及び／または溝の形成段階、とから成る補完的な整形段階で処理する。

【0026】本発明の変形例によれば、黒鉛の最終密度及び活性剤の最終濃度は、含浸、乾燥、稠密化及び任意の整形の各々を複数段階で行うことによって得られる。

【0027】本発明の別の変形例によれば、補完的稠密化段階から得られたベース複合材料を、特定の半製品を得るような調製段階で処理する。この調製段階は特に、
-機械的穿孔、水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び／または、
-所望の寸法及び／または特定の形状、例えば円板、円

10
-公知の任意の手段による集成孔開設段階と、及び／または、
-所望の寸法及び／または特定の形態、例えば円板、円環、直方体、菱形などの形態の活性複合材料を得るための公知の任意の手段による裁断段階と、及び／または、
-ガス拡散を更に改良するための、炭素質材料、ガラスまたは固体-気体反応装置の使用温度及び気体に耐性の他の任意の材料、から成る布、マットまたは紙のような極めて多孔性の材料層のコーティング段階と、及び／または、

10
-公知の任意の手段、特に機械的切削による交差または非交差のスリット及び／または凹部及び／または溝の形成段階、とから成る。上記コーティング段階においては、コーティング材料の連続バンドからベース複合材料に連続コーティングを行うのが有利である。

【0028】整形段階及び／または調製段階で適宜形成されるスリット及び／または凹部及び／または溝は、種々の長さ及び種々の形状例えば円弧の形状を有することができ、これらは、本発明の活性複合材料に付加的特徴を与える。これらのスリット、凹部及び溝は特に、活性複合材料の外部または内部に向かう熱流を調節するようにベース複合材料のレベルで熱伝導率を変化させ得る。

【0029】補完的稠密化段階または任意の調製段階から得られた複合材料は、特に固体-気体反応装置に充填され得る半製品を構成し得る。充填は1個以上の半製品要素を用いて行う。

【0030】本発明の更に別の変形例によれば、補完的稠密化段階または任意の調製段階から得られた半製品を、装置に充填し易い最終製品を与える補完的集成段階で処理する。

【0031】集成段階では好ましくは半製品を積層するかまたはマンドレルに巻付ける。

【0032】積層によって集成体を形成する場合、ガスの拡散を促進するために極めて多孔性の材料要素を挿入するのが有利である。また、ワッシャを用いたねじ止めもしくは2つのフランジ間でのねじ止め、または炭素繊維束、ガラス繊維束もしくは固体-気体反応装置の使用温度及び気体に耐性の材料によって集成体の団結を強化するのが有利である。これらは、ガスの拡散を維持しながら、ベース複合材料の平面に垂直に積層体を貫通し、繫縛または縫合のような公知の任意の手段によって集成体の団結を強化する。

【0033】マンドレルに巻付けることによって集成体を形成する場合、捲縮によって集成体の団結を強化するのが有利である。

【0034】本発明の別の変形例によれば、集成段階から得られた製品を、
-機械的穿孔、水噴射またはレーザーのような公知の任意の手段による拡散孔開設段階と、及び／または、
-所望の寸法及び／または特定の形状、例えば円板、円

9
環、直方体、菱形のような形状の活性複合材料を得るような公知の任意の手段による裁断段階と、から成る補完的な最終整形段階で処理する。

【0035】製品または半製品に設けられた拡散孔はガス拡散を更に向上させ得る。好ましくは、拡散孔の最終口径は0.1～5mmであり、拡散孔の数は1～100個/cm²である。

【0036】本発明方法では、膨張黒鉛粉末の製造段階を連続的に実施し、好ましくは第1圧延ミル内で圧延によって行う予備的稠密化段階を連続バンドの形状のプレフォームが得られるように連続的に実施し、含浸段階、乾燥段階、及び、好ましくは第2圧延ミル内で圧延によって行う補完的稠密化段階、並びに、任意の整形及び／または調製及び／または集成段階を前記バンドを移動させながら実施することによって連続方法を形成するのが有利である。このようにして製造し、任意に穿孔し多孔性材料で被覆したベース複合材料バンドを次に、活性複合材料要素として裁断し、次いで積層またはマンドレルに巻付けることによって集成し、例えば円柱形の活性複合材料を形成する。

【0037】また、本発明の製造方法は、膨張黒鉛粉末の製造と好ましくは圧延による予備的稠密化とを連続処理し、プレフォームを要素として裁断し、含浸、乾燥、補完的稠密化及び任意の整形及び／または調製の段階をライン処理するのが有利である。含浸段階では、任意に1つ以上のプレフォーム要素をバッチ処理してもよい。

【0038】裁断屑は粉碎して予備的稠密化段階の上流に再循環させ得る。

【0039】また、本発明の方法は、膨張黒鉛粉末の製造を連続的に実施し、圧縮による予備的稠密化及び稠密化、含浸、乾燥、及び任意の整形及び／または調製の段階をライン処理するのが有利である。

【0040】本発明方法に従って製造された活性複合材料は、ケミカルヒートポンプ及びガス処理装置で有利に使用される。

【0041】以下の実施例に示すように、本発明の製造方法は、活性複合材料の技術的性能、特に熱伝導率、反応装置の壁との接触係数及び反応速度をかなり改良する。

【0042】本発明方法はまた、製造時間をほぼ2桁短縮するという極めて有意な利点を有している。実際、典型的には、100時間の製造時間が1時間に短縮される。

【0043】本発明方法の別の極めて重要な利点は、特に連続バンドの製造及び搬送を含む全自動化された簡単な組立作業ラインで複数の段階を連続的に実施し得ることである。

【0044】本発明方法の別の利点は、種々の形状の活性複合材料を自在に製造し得ることである。

【0045】本発明方法は、製造コストに負担をかける

切削屑及び剥離屑の量をかなり減らすことができる。

【0046】非限定的に例示された添付図面及び実施例に関する以下の記載から本発明がより十分に理解されよう。

【0047】図は、本発明の製造方法の概略図を示す。方法は、公知の任意の手段を用いた表層剥離による膨張黒鉛粉末の製造段階(A)を含む。段階(A)で得られた膨張黒鉛(1)を次に、予備的稠密化段階(B)、含浸段階(D)、乾燥段階(E)、次いで補完的稠密化段階(F)で処理する。

【0048】予備的稠密化段階(B)で得られたプレフォーム(2)は含浸段階に先立って任意に初期整形段階(C)で処理し得る。

【0049】含浸段階(D)及び／または乾燥段階(E)で得られた含浸プレフォームは任意に補完的整形段階(I)及び／またはJ)で処理し得る。

【0050】段階(F)で得られたベース複合材料(3)は任意に調製段階(G)で処理した後、半製品(4)として使用でき、集成段階(H)で最終製品(5)となる。集成段階で得られた製品を任意に最終整形段階(K)で処理してもよい。

【0051】実施例1

ケミカルヒートポンプ用活性複合材料ブロックを従来技術の方法で製造し、R1と呼ぶ。このために、天然黒鉛の膨張粉末を米国特許第3,404,061号に記載の方法で製造した。次に、この粉末をモールド内で0.2に等しい密度まで圧縮し、次いでMnCl₂の水溶液を含浸させた。低度の真空を生じさせたオートクレーブ内で6バールの圧力下で含浸させた。複合材料ブロック中の塩の割合は5.5%であった。このようにして得られた活性複合材料のブロックを最後に220℃で48時間乾燥した。ブロックは高さ100mm及び直径150mmの円柱形であった。

【0052】ケミカルヒートポンプ用の第2の活性複合材料を本発明方法で製造し、これをR2と呼ぶ。このために、天然黒鉛の膨張粉末を従来技術の活性複合材料ブロックの製造に使用した方法と同様の方法で製造した。この天然黒鉛の膨張粉末を、第1圧延ミル内の予備的稠密化段階で密度0.03及び厚み10mmになるように処理し、次いで含浸段階で、Teepee(R)を湿润剤として含有するMnCl₂水溶液を連続噴霧し、次いで乾燥段階で、220℃の移動炉に約30分間維持し、次いで第2圧延ミル内の最終稠密化段階で、密度0.2及び厚み1.5mmになるように処理した。このようにして得られたバンドを次にカーボンマットで被覆し、次いで直径150mmの円板に裁断し、中心に直径5mmの孔を開設してベース複合材料要素を形成した。最後に67枚の材料要素を積層することによって活性複合材料が得られた。反応性塩の種類及び量は従来技術の活性複合材料ブロックの場合と同じであった。

【0053】同じ反応装置を用い同じ条件下で2つの製品を試験した。合成反応の進行を80%にし、合成及び分解のサイクルを20サイクルを1シリーズとして試験した。合成開始の熱伝導率(S)、分解開始の熱伝導率(S')、合成開始のときの反応装置の壁との接触係数(C)、分解開始のときの反応装置の壁との接触係数(C')、80%合成時間(T)及び完全分解時間(T')を測定した。

【0054】得られた結果を以下の表1に示す。これらの結果は、本発明の活性複合材料が従来技術の活性複合材料に比較して顕著に改良された性能を有することを示す。

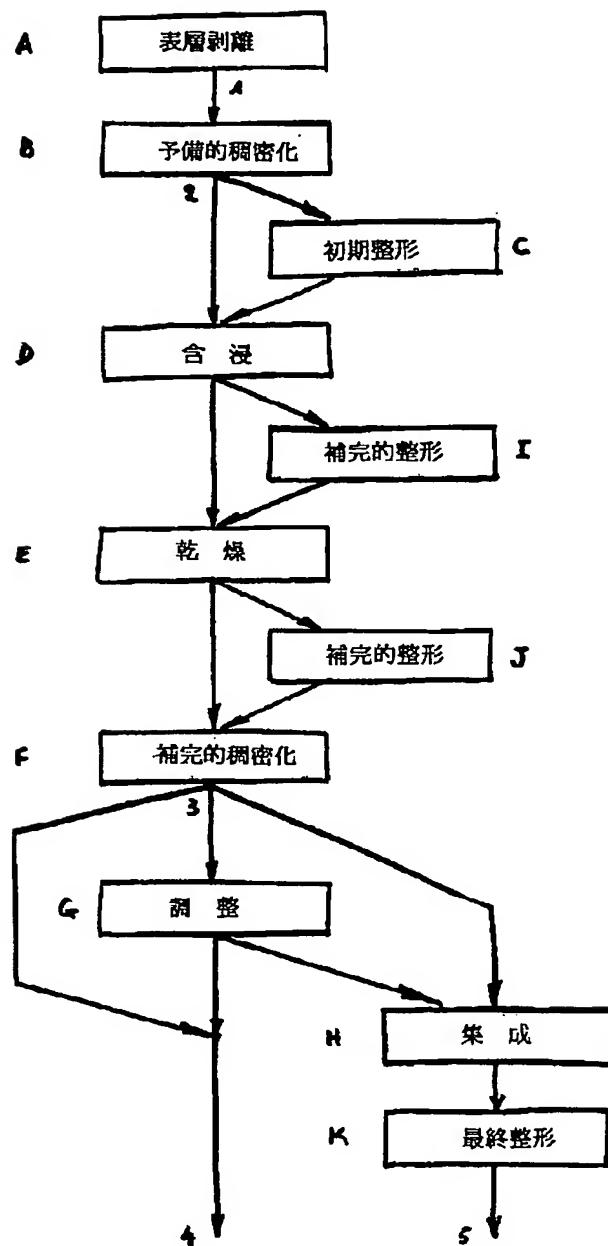
【0055】

【表1】

表1

	R 1	R 2
	従来技術	本発明
S (W/m, K)	18	25
S' (S/m, K)	17	18
C (W/m ² , K)	70	480
C' (W/m ² , K)	1800	3800
T(分)	20	12
T'(分)	80	24

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 ミシェル・モロー
 フランス国、92100・クリシイ、リュ・フ
 ルニエ・7